

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3505490 A1**

⑤ Int. Cl. 4:
G01N 27/76
G 01 L 9/06

②① Aktenzeichen: P 35 05 490.5
②② Anmeldetag: 16. 2. 85
④③ Offenlegungstag: 21. 8. 86

Behördeneigentum

DE 3505490 A1

⑦① Anmelder:

Bühler Meß- und Regeltechnik GmbH & Co KG, 4030
Ratingen, DE

⑦④ Vertreter:

Gross, R., Dipl.-Phys. Dr., 5210 Troisdorf; Bauer, W.,
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 5000 Köln

⑦② Erfinder:

Faupel, Jörg, 4030 Ratingen, DE; Haubrichs, Werner,
5628 Heiligenhaus, DE

⑤④ Sauerstoffanalysengerät und Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffanteils in gasdichten Verpackungen

Das Sauerstoffanalysengerät ist für die Bestimmung des Restsauerstoffanteils in gasdicht verpackten Lebensmitteln, die unter Schutzgas bei Unterdruck verpackt wurden, bestimmt. Es hat eine vakuumdichte Meßkammer, in der sich eine Vorrichtung zur Messung der magnetischen Suszeptibilität befindet und die einerseits mit einer Absaugleitung verbunden ist, an die eine Vakuumpumpe anschließbar ist, und in die andererseits eine Meßleitung mündet, an die ein- gangsseitig vorzugsweise eine Injektionsnadel angeschlossen ist. Der Meßzelle ist ein Drucksensor für eine Absolutdruckmessung zugeordnet.

DE 3505490 A1

Dr. Reinhold Gross, Dipl.-Phys.

Dr. Wulf Bauer, Dipl.-Phys.

Patentanwälte

European Patent Attorneys

5210 Troisdorf, 3505490

Am Seerosenteich 3

Telefon: (0 22 41) 7 30 74

Postcheckkonto Köln 184 902 - 508

Commerzbank Filiale 5210 Troisdorf

Girokonto: 3 143 096 (BLZ 370 400 44)

Anmelder: BÜHLER Meß- und Regeltechnik GmbH & Co.KG
in 4030 Ratingen 1

Bezeichnung: Sauerstoffanalysengerät und Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffanteils in gasdichten Verpackungen

Ansprüche

1. Sauerstoffanalysengerät, insbesondere für die Bestimmung des Restsauerstoffanteils in gasdicht verpackten, zum Beispiel schutzgasverpackten und/oder evakuiert verpackten Lebensmitteln, mit einer vakuumdichten Meßkammer (20), in der sich eine Vorrichtung (22) zur Messung der magnetischen Suszeptibilität befindet und die einerseits mit einer Absaugleitung (26) verbunden ist, an die eine Vakuumpumpe (30) anschließbar ist und in die andererseits eine Meßleitung (32) mündet, an die eingangsseitig vorzugsweise eine Injektionsnadel (34) angeschlossen ist,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß der Meßkammer (20) ein Drucksensor (24), vorzugsweise für eine Absolutdruckmessung zugeordnet ist.
2. Sauerstoffanalysengerät nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Drucksensor (24) eine Halbleitermembran aufweist und Verformungen dieser Membran piezoresistiv abgefragt werden.

3. Sauerstoffanalysengerät nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Schalter oder Potentiometer für die Einstellung auf die Querempfindlichkeit unterschiedlicher Schutzgase vorgesehen ist.
4. Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffanteils in gasdichten Verpackungen, insbesondere schutzgasverpackten und/oder evakuierten Verpackungen von Lebensmitteln, bei den der Sauerstoffanteil durch Messen der magnetischen Suszeptibilität bestimmt wird, indem zunächst eine Meßkammer (20) evakuiert wird, in diesem Zustand der Sauerstoffanteil in der Meßkammer (20) bestimmt wird und anschließend in diese Meßkammer (20) eine aus der Verpackung entnommene Gasprobe eingegeben wird und die hierdurch hervorgerufene Änderung des Sauerstoffanteils ermittelt wird,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß nach Einleiten der Gasprobe zugleich der absolute Gasdruck in der Meßkammer (20) gemessen wird und aus dem so ermittelten Gasdruck und der magnetischen Suszeptibilität des in der Gasprobe enthaltenen Gases ein Korrekturwert für die magnetisch gemessene Änderung des Sauerstoffanteils ermittelt wird, so daß der Einfluß eines anderen Gases als Sauerstoff, insbesondere einen Schutzgases, in der Meßkammer (20) auf die magnetische Suszeptibilität kompensiert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Meßwert eines Drucksensors (24) in einer Stufe (42) an die Querempfindlichkeit des in der Gasprobe enthaltenen Schutzgases angepaßt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß der aufbereitete Meßwert des Drucksensors (24) in einem Punkt (44) dem Ausgangssignal der Vorrichtung (22) zur Messung der magnetischen Suszeptibilität zugeleitet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß entweder der über die Vorrichtung (22) zur Messung der magnetischen Suszeptibilität erhaltene Meßwert, oder der Meßwert des Drucksensors (24) oder ein kombinierter Meßwert beider Meßeinrichtungen (22, 24) in einer Anzeigevorrichtung (26) angezeigt wird.

Anmelder: BÜHLER Meß- und Regeltechnik GmbH & Co.KG
in 4030 Ratingen 1

Bezeichnung: Sauerstoffanalysengerät und Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffanteils in gasdichten Verpackungen.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Sauerstoffanalysengerät, insbesondere für die Bestimmung des Restsauerstoffanteils in gasdicht verpackten, zum Beispiel Schutzgasverpackten oder evakuiert verpackten Lebensmitteln, mit einer vakuumdichten Meßzelle, in der sich eine Vorrichtung zur Messung der magnetischen Suszeptibilität befindet und die einerseits mit einer Absaugleitung verbunden ist, an die eine Vakuumpumpe anschließbar ist und in die andererseits eine Meßleitung mündet, an die eingangsseitig vorzugsweise eine Injektionsnadel angeschlossen ist sowie auf ein Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffanteils in gasdichten Verpackungen, insbesondere Schutzgasverpackten und/oder evakuierten Verpackungen von Lebensmitteln, bei dem der Sauerstoffanteil durch Messen der magnetischen Suszeptibilität bestimmt wird, indem zunächst eine Meßkammer evakuiert wird, in diesem Zustand der Sauerstoffanteil in der Meßkammer bestimmt wird und anschließend in diese Meßkammer eine aus der Verpackung entnommene Gasprobe eingegeben wird und die hierdurch hervorgerufene Änderung des Sauerstoffanteils ermittelt wird.

Das Sauerstoffanalysengerät der eingangs genannten Art ist bekannt aus dem Deutschen Gebrauchsmuster G 70 30 761.6,

die Benutzung dieses vorbekannten Gerätes erfolgt nach dem eingangs genannten Verfahren.

Eine Messung des Restsauerstoffanteils in gasdicht verpackten Lebensmitteln ist für die Qualitätskontrolle unerlässlich. Je niedriger der Restsauerstoffgehalt ist, um so länger ist die Haltbarkeit des Produktes. Die Restsauerstoffmessung beruht auf dem relativ hohen Wert der magnetischen Suszeptibilität, auch Querempfindlichkeit genannt, des Sauerstoffs. Verglichen mit Sauerstoff ist die Querempfindlichkeit der meisten Gase gering, sie liegt bei einem Prozent oder darunter.

Das vorbekannte Sauerstoffanalysengerät arbeitet nicht im Durchfluß - sondern nach dem Chargenverfahren. Hierzu wird die ein möglichst kleines Volumen aufweisende Meßkammer zunächst so weit wie möglich entleert und anschließend mit einer aus der Lebensmittelverpackung entnommenen Gasprobe gefüllt. Die Entnahme erfolgt vorzugsweise durch eine in die Verpackung eingestochene Injektionsnadel, es kann aber auch mit einer gasdichten Injektionsspritze eine Gasprobe entnommen und in die Meßzelle eingeleitet werden. Nach diesem Füllen der Meßkammer, die sich dabei immer noch unter Unterdruck befindet, wird erneut die Querempfindlichkeit gemessen und der erhaltene Meßwert über den bekannten Faktor für die magnetische Suszeptibilität des Sauerstoffs in Sauerstoffanteil umgerechnet.

Dieses Verfahren liefert dann zutreffende Meßwerte, wenn Sauerstoff der überwiegende Anteil an der entnommenen Gasprobe ist. Es treten jedoch Probleme auf, wenn neben Sauerstoff noch ein anderes Gas in der entnommenen Gasprobe enthalten ist, insbesondere wenn dieses Gas in einer deutlich

größeren Menge als der Sauerstoffanteil vorliegt. Bei Lebensmitteln, die vor der Verpackung mit einem sauerstofffreien Schutzgas während des Verpackungsvorganges begast würden, ist stets auch ein Anteil dieses Schutzgases in der Verpackung enthalten. Der Anteil des Schutzgases kann, insbesondere bei geringen Drucken innerhalb der Verpackung, zu einem merklichen Meßfehler bei der Bestimmung des Restsauerstoffgehaltes führen.

Dieser Fehler durch andere Gase macht sich beispielsweise wie folgt bemerkbar: Wird die Meßkammer bei Normaldruck ausschließlich mit CO_2 oder ausschließlich mit N_2 gefüllt und in diesem Zustand die Anzeige auf Null eingestellt, sodann die Meßkammer auf einen Druckwert von zwei Millibar evakuiert, so verschiebt sich die Anzeige auf 0,58 % für CO_2 bzw. auf 0,31 % für N_2 . Diese Werte sind zugleich die Werte für den maximal möglichen Fehler auf Grund eines zusätzlichen Gases.

In der Verpackungsindustrie ist man bestrebt, den Sauerstoffgehalt in Packungen unter ein Vol.-Prozent O_2 zu drücken. Berücksichtigt man die oben angegebenen Maximalwerte, so können Meßfehler bis über fünfzig Prozent des tatsächlichen Restsauerstoffwertes auftreten. Dies ist ein schwerwiegender Nachteil.

Hiervon ausgehend ist es Aufgabe der Erfindung, die Nachteile des bekannten Sauerstoffanalysengerätes und des mit diesem durchgeführten Verfahrens zur Bestimmung des Sauerstoffanteils in gasdichten Verpackungen zu vermeiden und einerseits das bekannte Sauerstoffanalysengerät dahingehend zu verbessern, daß die Anzeige weitgehend unabhängig ist von dem Beitrag anderer Gase und insbesondere vom Rest-

druck in Vakuumverpackungen. Sowie das Verfahren dahingehend weiterzuentwickeln, daß eine präzisere Messung des tatsächlich vorhandenen Sauerstoffrestgasanteils auch dann möglich ist, wenn andere Gase (Schutzgase) in der Packung vorhanden sind.

Diese Aufgabe wird ausgehend von dem vorbekannten Sauerstoffanalysengerät dadurch gelöst, daß der Meßzelle ein Drucksensor für eine Absolutdruckmessung zugeordnet ist. Mit diesem Absolutdruck-Sensor wird der Druckunterschied zwischen dem Meßdruck in der Meßkammer und Vakuum ermittelt. Da der Hauptbestandteil des in einer gasdichten Packung enthaltenen Restgases praktisch stets bekannt ist, er besteht aus dem Schutzgas, kann über den Drucksensor mit ausreichender Genauigkeit der Restdruck an Schutzgas gemessen und aus diesem Meßwert unter Berücksichtigung der Querempfindlichkeit des Schutzgases ein Korrekturwert erhalten werden. Der oben erwähnte Meßfehler kann auf diese Weise deutlich reduziert werden, je besser der Typ des Restgases bekannt ist, um so genauer kann die Angabe des Restsauerstoffgehaltes erfolgen.

Verfahrensmäßig wird die genannte Aufgabe dadurch gelöst, daß nach Einleiten der Gasprobe zugleich der absolute Gasdruck in der Meßkammer gemessen wird und aus dem so ermittelten Gasdruck und der magnetischen Suszeptibilität des in der Gasprobe enthaltenen Gases ein Korrekturwert für die gemessene magnetische Änderung des Sauerstoffanteils ermittelt wird, so daß der Einfluß eines anderen Gases als Sauerstoff, insbesondere eines Schutzgases, in der Meßkammer auf die gemessene magnetische Suszeptibilität der Gasprobe kompensiert wird.

Die Vorteile dieses erfindungsgemäßen Sauerstoffanalysengerätes und des genannten Verfahrens liegen darin, daß man nunmehr in der Lage ist, Vakuumpackungen von kleiner zwanzig mbar bis Normaldruck ohne Nullpunktsfehler auf ihren Restsauerstoffgehalt zu analysieren. Wenn, wie es derzeit üblich ist, evakuierte Folienpackungen vor der Messung bis zum Normaldruck begast wurden, kann es einerseits passieren, daß die Packung so weit begast wird, daß sie ihr Volumen vergrößert ("weich" wird). Dies führt zwangsläufig zu einer Verdünnung der Sauerstoffkonzentration und damit zu einem Meßfehler, falls eine Sauerstoffanalyse nach dem Stand der Technik durchgeführt wird. Erfindungsgemäß wird dieser Fehler ausgeschlossen. Andererseits tritt häufig eine schlechte Vermischung beim Begasen auf, an unterschiedlichen Punkten der Packung erhält man bei Messungen unterschiedliche Meßergebnisse. Auch dieser Nachteil wird erfindungsgemäß vermieden.

In vorteilhafter Weiterbildung der Erfindung hat das Sauerstoffanalysengerät entweder einen Umschalter für unterschiedliche Arten von Schutzgasen oder eine kontinuierliche Verstellung, zum Beispiel ein Potentiometer, für die Einstellung des Wertes der magnetischen Suszeptibilität der übrigen Restgase. Als Drucksensor wird vorteilhafterweise ein piezo-resistiv arbeitender Druckaufnehmer mit einer Halbleiter-Widerstandsmembran benutzt, da er eine proportionale und zudem elektrische Anzeige ermöglicht und praktisch wartungsfrei ist. Zudem ist das von ihm beanspruchte Meßvolumen, was zu einer Vergrößerung der Meßkammer führt, vorteilhaft klein.

Weitere Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich aus den übrigen Ansprüchen sowie der nun folgenden Be-

schreibung eines nicht einschränkend zu verstehenden Ausführungsbeispiels der Erfindung, das unter Bezugnahme auf die Zeichnung erläutert wird. In dieser zeigen:

Fig. 1 eine Prinzipdarstellung eines Sauerstoffanalysengerätes mit einer zu prüfenden Packung und einer angeschlossenen Vakuumpumpe, und

Fig. 2 ein Blockschaltbild des Sauerstoffanalysengerätes.

Wie aus Figur 1 ersichtlich ist, hat das erfindungsgemäße Sauerstoffanalysengerät eine möglichst mit kleinem Volumen ausgeführte, vakuumdichte Meßkammer, in der sich eine in Figur 1 lediglich skizziert dargestellte Vorrichtung 22 zur Messung der magnetischen Suszeptibilität befindet. Weiterhin ist ein Drucksensor 24 in Form eines Absolutdruckmessers an der Meßkammer 20 befestigt. Sein Kernstück ist eine dünngeätzte Siliziummembrane mit Halbleiterwiderstandsstrukturen. Eine Durchbiegung der Membrane führt zu Widerstandsänderungen, die druck-proportional, reversibel und elektronisch auswertbar sind. Andere Drucksensoren, zum Beispiel Piranimanometer oder dergleichen können ebenfalls eingesetzt werden. Grundsätzlich ist auch eine Messung des Relativdrucks erfindungsgemäß möglich, in diesem Fall wird nicht die Druckdifferenz zu einem (möglichst guten) Vakuum, sondern dem Normaldruck gemessen.

Die Meßkammer 20 ist weiterhin vakuumdicht einerseits mit einer Absaugleitung 26 möglichst geringen Querschnitts verbunden, die ihrerseits über ein Magnetventil 28 an eine Vakuumpumpe 30 angeschlossen ist. Andererseits ist die Meßkammer 20 mit einer Meßleitung 32 in Form einer flexiblen Kapillare vakuumdicht verbunden, die an ihrem freien Ende

in eine Injektionsnadel 34 übergeht. Bis auf den Drucksensor 24 ist diese Einrichtung aus dem genannten Gebrauchsmuster 70 30 361 bekannt.

Links ist eine gasdichte Packung 36 dargestellt, auf die ein Gummistück 38 zum Zwecke der Sauerstoffrestgasmessung aufgeklebt ist. Beim Betrieb nach dem Chargenverfahren wird die Injektionsnadel 34 zunächst nur soweit in das Gummistück eingeschoben, daß ihre frontseitige Öffnung verschlossen ist. In diesem Zustand kann über die Vakuumpumpe 30 die Meßkammer 20 evakuiert werden. In diesem Zustand wird das Magnetventil geschlossen. Dann wird die Injektionsnadel 34 ganz durch das Gummistück 38 in die Packung 36 hineingedrückt. Durch die Nadel 34 strömt Restgas der Packung 36 in die Meßkammer 20, die so entnommene Gasmenge wird als Gasprobe bezeichnet. Sie wird einerseits durch die Vorrichtung 22 hinsichtlich ihrer magnetischen Suszeptibilität gemessen, andererseits wird ihr Absolutdruck, der sich in der Meßkammer 20 einstellt, durch den Drucksensor 24 angefragt.

Anhand des Blockschemas nach Figur 2 wird nun erläutert, wie die erhaltenen Meßwerte verarbeitet werden: In dieser Figur ist die Meßkammer 20 gestrichelt angedeutet, in ihr befinden sich die Vorrichtung 22 und der Drucksensor 24. Die Vorrichtung 22 zur Messung der magnetischen Suszeptibilität arbeitet mit einer (angedeuteten) Drehwaage in einem stark inhomogenen Magnetfeld. Die gemessene magnetische Suszeptibilität wird über einen Kompensationsstrom I ermittelt, die Vorrichtung 22 setzt somit (hauptsächlich) den O_2 -Wert in einen Strom I um. Der Drucksensor 24 setzt einen Gesamtdruck p in einen Spannungswert U um. Dieser Spannungswert U wird in einer Stufe 40 (Spannungs-Strom-

Wandler) in einen Stromwert umgewandelt und in einer nachgeschalteten Stufe 42 proportional zur Querempfindlichkeit der entnommenen Gasprobe verändert. Hierzu ist in der Stufe 42 entweder ein Schalter (zum Beispiel mit den Schaltstellungen Schutzgas N_2 oder CO_2) oder ein Potentiometer vorgesehen, das stufenlos auf beliebige Querempfindlichkeiten eingestellt werden kann. Dabei sind die Werte der typischen Schutzgase zur leichteren Einstellung markiert. Die Stufen 40 und 42 können in ihrer Reihenfolge auch vertauscht sein. Der so über die drei Stufen 24, 40 und 42 erhaltene Stromwert des Absolutdruckes wird im Punkt 44 in die Ausgangsleitung der Vorrichtung 22 eingespeist und die erhaltene Summe einem Strom/Spannungswandler 46 zugeleitet. Der erhaltene Spannungswert wird über eine Leitung 48 einer Stufe 50 zugeführt, diese erhält ebenfalls über eine Leitung 52 das Ausgangssignal des Drucksensors 24. Das Ausgangssignal der Stufe 50 wird in der Stufe 54 in einen Stromwert umgewandelt und in einer an sich bekannten Anzeigevorrichtung 56 analog oder digital angezeigt. Dabei kann entweder nur der Meßwert der Vorrichtung 22, oder der Meßwert ausschließlich des Drucksensors 24 oder der erfindungsgemäß korrigierte Meßwert für den Restsauerstoffanteil ausgegeben und angezeigt werden.

- 12 -
- Leerseite -

Nummer:
 Int. Cl.4:
 Anmeldetag:
 Offenlegungstag:

35 05 490
 G 01 N 27/76
 16. Februar 1985
 21. August 1986

- 13.

FIG. 1

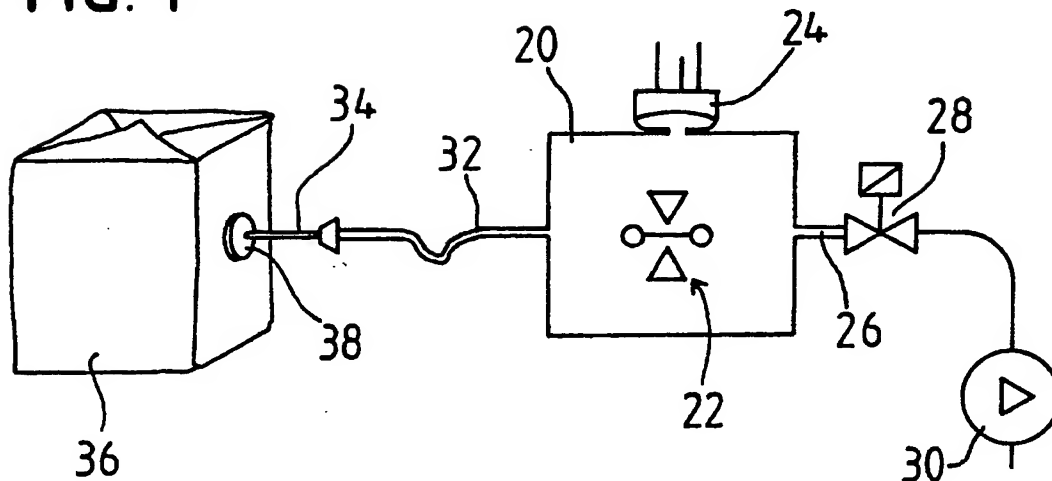


FIG. 2

